

**Alkoxylation process useful for surfactants - using modified hydrotalcite as catalyst with addn. of water to aid catalyst filtration**

**Patent Assignee:** BASF AG

**Inventors:** BURKHART B; LAUTH G; OFTRING A

#### Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 19505037	A1	19960822	DE 1005037	A	19950215	199639	B

**Priority Applications (Number Kind Date):** DE 1005037 A ( 19950215)

#### Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 19505037	A1		7	C07C-043/13	

**Abstract:**

DE 19505037 A

An alkoxylation process comprises reacting cpds. contg. active H atoms with 2-4C alkylene oxides in the presence of an additive-modified mixed metal hydroxide catalyst; diluting the reaction mixt. with 1-50 wt.% water; and filtering off the agglomerated catalyst. The hydroxide is of formula  $(M^{1-x}M'^x(OH)_2)Ax/n.mL$  (I) or  $(LiAl_2(OH)_6)a_1/n.mL$  (II), where M = divalent metal ion(s), M' = trivalent metal ion(s), A = n-valent inorganic ion(s), L = water or organic solvent, x = 0.1-0.6, and m = 0-10.

**USE** - For prodn of narrow-range alkoxylated useful as surfactants in detergent, cosmetic, textile and papermaking applications.

**ADVANTAGE** - Addn. of water improves the filterability of the catalyst.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10888053



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 195 05 037 A 1

(51) Int. Cl. 6:  
**C07C 43/13**

C 07 C 41/03  
C 07 B 41/04  
C 07 B 41/02  
B 01 J 27/28  
// C07C 31/02,33/02,  
A61K 7/48,B01J  
27/238,C11D 1/72,  
D06M 13/17

DE 195 05 037 A 1

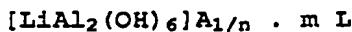
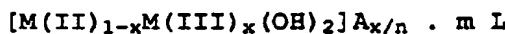
(21) Aktenzeichen: 195 05 037.1  
(22) Anmeldetag: 15. 2. 95  
(23) Offenlegungstag: 22. 8. 96

(71) Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:  
Burkhart, Bernd, Dr., 87112 Mutterstadt, DE; Lauth,  
Günter, Dr., 67229 Großkarlbach, DE; Oftring, Alfred,  
Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten mit verbesserter Filtrierbarkeit

(55) Herstellung von Alkoxylierungsprodukten mit verbesserter Filtrierbarkeit durch Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylenoxiden in Gegenwart eines mit Additiven modifizierten, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxids I oder II



wobei

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,  
M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,  
A mindestens ein anorganisches Anion und  
L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,  
n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und  
x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und  
m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann,  
als Alkoxylierungskatalysator und anschließende Abfiltration des Alkoxylierungskatalysators, indem man nach erfolgter Umsetzung die Alkoxylierungsprodukte mit 1 bis 50 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge der Alkoxylierungsprodukte, versetzt, Agglomeration herbeiführt und den Alkoxylierungskatalysator durch Filtration abtrennt.

DE 195 05 037 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08.88 602 034/188

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden in Gegenwart eines mit Additiven modifizierten, aus Polyalanionen aufgebauten Mischhydroxids der allgemeinen Formel I oder II



in denen  
M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,  
M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,  
A mindestens ein anorganisches Anion und  
L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,  
n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und

x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und  
m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann,  
als Alkoxylierungskatalysator und anschließende Abfiltration des Alkoxylierungskatalysators.

Alkoxylierungsprodukte mit einer engen Molgewichtsverteilung oder Homologenverteilung, sogenannten "Narrow-cut"-, "Narrow-range"- oder "Peaked"-Alkoxylate, gewinnen in zunehmendem Maße an Bedeutung, da sie gegenüber normalen Alkoxyaten mit breiter Verteilung, die üblicherweise mit Alkalimetallhydroxiden oder Bortrifluorid-Addukten als Katalysatoren hergestellt werden, verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. Sie finden hauptsächlich Verwendung als Tenside in Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemitteln, daneben aber auch in der Papier- und der Textilfaserindustrie. Effiziente Synthesewege für derartige "Narrow-cut"-Alkoxylate werden daher vordringlich gesucht.

In der DE-A 43 25 237 (1) wird ein Alkoxylierungsverfahren von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen unter Verwendung von mit Additiven modifizierten Mischhydroxiden der oben angegebenen allgemeinen Formel I oder II zur Herstellung von Produkten mit einer engen Molekulargewichtsverteilung beschrieben. Als Additive werden genannt:

- (a) aromatische oder heteroaromatische Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salze,
- (b) aliphatische Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salze mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,
- (c) Halbester von Dicarbonsäuren oder deren Salze,
- (d) Carbonsäureanhydride,
- (e) aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren oder deren Salze,
- (f) C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfate,
- (g) langketige Paraffine,
- (h) Polyetherole oder Polyetherpolyole oder
- (i) Alkohole oder Phenole, welche nicht zwischen den Schichten des Mischhydroxids I oder II eingebaut sind.

Die DE-A 40 10 606 (2) betrifft die Verwendung von mit Anionen einer aliphatischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>44</sub>-Dicarbonsäure der einer aliphatischen C<sub>2</sub>- bis C<sub>34</sub>-Monocarbonsäure hydrophobierten Hydrotalkiten als Ethoxylier-

rungs- oder Propoxylierungskatalysatoren von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder von Fett säureestern. Die mit diesen Katalysatoren erhaltenen Alkoxylierungsprodukte weisen eine eng Homologenverteilung auf.

Aus der DE-A 40 34 305 (3) sind mit Anionen einer aliphatischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>44</sub>-Dicarbonsäure oder einer aliphatischen C<sub>2</sub>- bis C<sub>34</sub>-Monocarbonsäure hydrophobierte Doppelschichthydroxid-Verbindungen mit Magnesium, Zink, Calcium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Cadmium, Nickel oder Mangan als zweiwertigem Metall und Aluminium, Eisen, Chrom, Mangan, Wismut oder der als dreiwertigem Metall und mit Carbonat, Hydrogencarbonat, Sulfat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Hydroxid oder Halogenid als anorganischem Anion neben Hydroxid bekannt. Diese Verbindungen werden als Alkoxylierungskatalysatoren für Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder Fettsäureester empfohlen.

Die WO-A 92/11224 (4) betrifft ein Alkoxylierungsverfahren von Alkoholen zu Glykolethern unter Verwendung eines anionischen Doppelhydroxid-Tones wie Hydrotalkit mit im wesentlichen intakter Schichtstruktur als Alkoxylierungskatalysator, welcher zwischen den Schichten Anionen des reagierenden Alkohols eingebaut enthält. Als Alkohole werden hierfür aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkohole, vorzugsweise mit bis zu 8 C-Atomen, z. B. Methanol, Ethanol, Cyclohexanol oder Phenol, genannt.

Die genannten Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten zeigen jedoch alle Schwächen bei der Aufarbeitung der Produkte nach erfolgter Umsetzung. Es wird generell nur vorgeschlagen, den Alkoxylierungskatalysator abzufiltrieren. Eine einfache Abfiltration bereitet jedoch große Schwierigkeiten, da die beschriebenen Katalysatoren meist so feinteilig sind, daß der Filter bereits nach kurzer Zeit zugesetzt ist und nichts mehr durchläßt.

Aus diesem Grunde wurde bereits im Stand der Technik empfohlen, diverse Hilfsmittel vor oder bei der Abfiltration derartiger Alkoxylierungskatalysatoren zuzusetzen, so beispielsweise nichtpolymere Fällungsmittel wie Carbonsäuren, z. B. Citronsäure, gemäß der DE-A 41 01 740 (5), Koagulierungsmittel wie Säuren generell oder Harze, Naturkautschuk oder Polysaccharide gemäß der WO-A 92/12951 (6) oder Wasser in Kombination mit einem Filterhilfsmittel wie Kieselgur, Holzmehl, Cellulose oder Celluloseacetat gemäß der DE-A 41 10 834 (7).

Derartige Hilfsmittel bringen wiederum andere Nachteile mit sich. So wird der Gesamtprozeß dadurch umständlicher und aufwendiger. Eine Wiederverwendung des abgetrennten Katalysators, der mit den genannten Hilfsmitteln verunreinigt ist, ist nicht oder nur nach aufwendiger Wiederabtrennung der Hilfsmittel möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein einfacheres und dennoch effizientes Abtrennungsverfahren für den verwendeten Alkoxylierungskatalysator bereitzustellen. Dabei soll gewährleistet sein, daß der Katalysator ohne aufwendige Aufarbeitungsoperationen wiederverwendet werden kann.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten mit verbesserter Filtrierbarkeit gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man nach erfolgter Umsetzung die Alkoxylierungsprodukte mit 1 bis 50 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge der Alkoxylierungsprodukte, versetzt, Agglomeration herbeiführt und den Al-

koxylierungskatalysator durch Filtration abtrennt.

Der Zusatz von Wasser ist in der Regel so zu verstehen, daß es sich entweder um reines Wasser, beispielsweise Leitungswasser, entionisiertes Wasser oder destilliertes Wasser, oder um Lösungen von Alkalimetallsalzen in Wasser handelt. Als Alkalimetallsalze kommen alle wasserlöslichen Alkalimetallsalze organischer oder insbesondere anorganischer Säuren in Betracht. Von besonderem Interesse sind Kaliumsalze und vor allem Natriumsalze, aber auch Lithiumsalze können eingesetzt werden. Bevorzugt werden Alkalimetallsalze verwendet, deren wäßrige Lösungen neutral oder basisch reagieren. Typische Beispiele für derartige Alkalimetallsalze sind  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONA}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$ . Die Konzentrationen derartiger Salzlösungen können bis zur Sättigungsgrenze reichen, meist werden jedoch — je nach Löslichkeit des betreffenden Salzes — Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, verwendet. Andere Hilfsmittel wie die in (5) bis (7) beschriebenen Fällungsmittel, Koagulierungsmittel oder Filterhilfsmittel, welche meist wasserunlöslich sind, werden ebenso wie organische Lösungsmittel nicht mitverwendet.

Die Menge an erfundungsgemäß zugegebenem Wasser bzw. wäßriger Alkalimetallsalzlösung beträgt 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, vor allem 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Alkoxylierungsprodukte einschließlich des darin noch befindlichen Alkoxylierungskatalysators.

Die Agglomeration, d. h. das Zusammenballen kleinerer Teilchen oder Partikel zu größeren Einheiten, welche zur problemlosen Filtration notwendig ist, geschieht durch übliche Maßnahme, beispielsweise Halten der Produkt-Katalysator-Wasser-Mischung für eine längere Zeit auf einer bestimmten Temperatur.

Das Abfiltrieren des Alkoxylierungskatalysators geschieht mit üblichen Mitteln, beispielsweise mit Saug- oder Druckfiltern oder Druckfilterpressen.

Das zugegebene Wasser verbleibt in der Regel vollständig oder praktisch vollständig in den filtrierten Alkoxylierungsprodukten und stört dort in der Regel nicht, da diese normalerweise als Tenside oder Emulgatoren in wäßrigen Medien eingesetzt werden.

Der abfiltrierte Alkoxylierungskatalysator wird gegebenenfalls von anhaftendem Wasser getrocknet und kann danach in der Regel ohne weitere Aufarbeitung, gegebenenfalls nach erneuter Modifizierung mit Additiven (Hydrophobierung), problemlos für den gleichen Zweck wiedereingesetzt werden.

Der eingesetzte Alkoxylierungskatalysator ist aus dem Stand der Technik bekannt und wird nachfolgend näher charakterisiert.

Als zweiwertige Metallionen M(II) kommen insbesondere Zink, Calcium, Strontium, Barium, Eisen, Kobalt, Nickel, Cadmium, Mangan, Kupfer sowie vor allem Magnesium in Betracht.

Als dreiwertige Metallionen M(III) kommen insbesondere Eisen, Chrom, Mangan, Wismut, Cer sowie vor allem Aluminium in Betracht.

Als organische Anionen A eignen sich insbesondere Hydrogencarbonat, Sulfat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Chlorid, Bromid, Fluorid, Hydroxid sowie vor allem Carbonat.

Die Wertigkeit oder die mittlere Wertigkeit n des oder der anorganischen Anionen A liegt normalerweise im Bereich von 1 bis 3.

L bedeutet ein organisches Lösungsmittel, insbesondere einen Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, oder vor allem Wasser.

Es ist eine große Anzahl aus Polykationen aufgebauter Mischhydroxide zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen bekannt. Daneben sind auch derartige Mischhydroxide zwischen ein- und dreiwertigen Metallen bekannt ("Lithiumaluminate", siehe allgemeine Formel II). Die Mehrzahl dieser Verbindungen besitzt eine Schichtstruktur (typischer Vertreter: Hydrotalkit), jedoch sind auch Mischhydroxide mit davon abweichender Struktur bekannt.

In der Literatur finden sich für Mischhydroxide mit Schichtstruktur eine Anzahl von synonymen Bezeichnungen, z. B. "Anionische Tone", "Anionic clays", "Hydrotalcite-ähnliche Verbindungen", "Layered double hydroxides (= LDHs)", "Feitknecht-Verbindungen" oder "Doppelschichtstrukturen".

Die Substanzklasse der Mischhydroxide mit Schichtstruktur ist in den Übersichtsartikeln von Cavani et al oder Allmann ausführlich beschrieben (F. Cavani, F. Tripathi und A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications", Catalysis Today, 11 (1991) 173–301; R. Allmann, "Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen", Chimia 24 (1970) 99–108).

Als Beispiele für aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxide, welche keine Schichtstruktur besitzen, seien die Ettringite genannt. Diese Verbindungen sind von Feitknecht et al beschrieben worden, ihre Struktur wurde von Moore et al bestimmt (W. Feitknecht und H.W. Buser, "Zur Kenntnis der nadeligen Calcium-Aluminiumhydroxysalze", Helv. Chim. Acta 32 (1949) 2298–2305; A.E. Moore und H.F. Taylor, "Crystal structure of ettringite", Acta Cryst. B 26 (1970) 386–393).

Charakteristisch für alle erfundungsgemäß verwendeten Mischhydroxide ist eine Struktur, welche aus positiv geladenen Mischhydroxid-Einheiten (Polykationen) besteht, zwischen denen sich zum Ladungsausgleich Anionen befinden. Zwischen den positiv geladenen Einheiten befinden sich neben den Anionen A in der Regel auch Lösungsmittelmoleküle L. Diese Polykationen sind in der Regel Schichten, können aber auch, z. B. beim Ettringit, andere Formen annehmen. Die Anionen zwischen den Polykationen lassen sich im allgemeinen austauschen.

Die Struktur der Mischhydroxide, insbesondere der Abstand der Polykationen voneinander, kann durch Röntgendiffraktometrie ermittelt werden. Die Abstände der Polykationen voneinander, z. B. die Schichtabstände beim Hydrotalkit, sind hauptsächlich von der Natur der Anionen A abhängig und können zwischen ca. 4 Å und ca. 45 Å betragen.

Ein wichtiger Vertreter der Mischhydroxide mit Schichtstruktur ist der Hydrotalkit. Der natürlich vorkommende Hydrotalkit besitzt die chemische Zusammensetzung  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Hydrotalkit besitzt eine Struktur, in welcher Brucit-ähnliche Schichten aufgrund der Substitution einiger zweiwertiger Magnesiumionen durch dreiwertige Aluminiumionen eine positive Ladung tragen. Diese Polykationen-Schichten wechseln ab mit Zwischenschichten, welche Carbanoionen sowie Wasser enthalten. Die Struktur des Hydrotalkits ist ausführlich in der oben zitierten Literatur, z. B. von Cavani et al, beschrieben.

Es sind auch einfache Hydroxid-Salze bekannt, welche aus Polykationen und dazwischen befindlichen Anionen aufgebaut sind. Während die oben beschriebenen

Mischhydroxide aus Heteropolykationen aufgebaut sind, beinhaltet diese Struktur derartiger Verbindungen Isopolykationen. Beispiel dafür ist der Hydrozinkit (ba-sisches Zinkcarb nat), dessen Struktur von Ghose bestimmt wurde (S. Ghose, "The crystal structure of hydrozincite,  $Zn_6(OH)_6(CO_3)_2$ ", Acta Cryst. 17 (1964) 1051 – 1057). Verbindungen dieser Klasse können ebenfalls als Ausgangsmaterial für Alkoxylierungskatalysatoren dienen.

Beim Erwärmen der Mischhydroxide wird bis zu Temperaturen von ca. 200°C zunächst das zwischen den Polykationen befindliche Lösungsmittel, meist Kristallwasser, abgegeben. Bei höheren Temperaturen, etwa beim Kalzinieren auf 500°C, werden unter Zerstörung der Struktur die Polykationen abgebaut und gegebenenfalls auch das Anion zersetzt. Die Kalzinierung ist, sofern sie nicht bei allzu hohen Temperaturen durchgeführt wurde, reversibel (sog. "Memory-Effekt").

Mischhydroxide können relativ einfach im Labor hergestellt werden. Außerdem kommen eine Reihe dieser Verbindungen in der Natur als Mineralien vor; Beispiele hierfür sind:

Hydrotalkit  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$   
Takovit  $[Ni_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$   
Hydrocalumit  $[Ca_2Al(OH)_6]OH \cdot 6H_2O$   
Magaldrat  $[Mg_{10}Al_5(OH)_{31}]SO_4 \cdot mH_2O$   
Pyroaurit  $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4.5H_2O$   
Ettringit  $[Ca_6Al_2(OH)_{12}]SO_4 \cdot 26H_2O$

Die Synthese eines Mischhydroxids im Labor geschieht in der Regel durch Fällung, wobei eine Lösung, welche die Kationen in einer gelösten Form enthält, mit einer zweiten alkalischen Lösung, welche das oder die Anionen in einer gelösten Form enthält, zusammengebracht wird. Die genaue Ausführung dieser Fällung (pH-Wert, Temperatur, Alterung des Niederschlags) kann einen Einfluß auf die chemische Zusammensetzung der gefällten Verbindung und/oder deren Kristallmorphologie haben.

Für das erfindungsgemäße Alkoxylierungsverfahren werden solche Mischhydroxide der allgemeinen Formel I bevorzugt, in der M(II) Magnesium, M(III) Aluminium und A Carbonat bedeutet. Insbesondere eignet sich natürlich vorkommender oder synthetisch hergestellter Hydrotalkit.

Zur erfindungsgemäßen Modifizierung ("Hydrophobierung") der beschriebenen Mischhydroxide eignen sich Additive der folgenden Substanzklassen:

- (a) aromatische oder heteroaromatische Mono- oder Polycarbonsäuren, insbesondere Mono- oder Dicarbonsäuren, oder deren Salze, vor allem Benzolmono- oder -dicarbonsäuren, bei denen der Benzolkern noch zusätzlich durch ein bis drei C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, z. B. Benzoësäure, p-, m- oder p-Methylbenzoësäure, p-tert-Butylbenzoësäure, p-iso-Propylbenzoësäure, p-Ethylbenzoësäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Pyridinmono- und -dicarbonsäuren sowie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren;
- (b) aliphatische Mono- oder Polycarbonsäuren, insbesondere Mono- oder Dicarbonsäuren, oder deren Salze mit einem is cyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette, z. B. Phenyl-C<sub>2</sub>-bis-C<sub>4</sub>-alkansäuren wie Phenyl ssigsäure, 3-Phenylpropiionsäure oder 4-Phenylbuttersäure, Cycl pentan-

carbonsäure, Cycl hexyl-C<sub>2</sub>-bis-C<sub>4</sub>-alkansäuren wie Cyclohexylessigsäure, 3-(Cyclohexyl)propionsäure oder 4-(Cycl hexyl)buttersäure, Zimtsäure, o- oder p-Chlorzimtsäure, Pyridylessigsäuren sowie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren;

(c) Halbester von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und deren Salze, vorzugsweise Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure-, Maleinsäure- oder Terephthalsäure-C<sub>1</sub>-bis-C<sub>18</sub>-alkylhalbester, z. B. Phthalsäure- oder Terephthalsäure-monomethylester, -monoethylester oder -monobutylester;

(d) aliphatische und vor allem alicyclische und aromatische Carbonsäureanhydride, z. B. Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid oder Hexahydrophthalsäureanhydrid;

(e) aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren und deren Salze, z. B. Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Dodecylbenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Naphtholsulfonsäuren sowie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren;

(f) C<sub>8</sub>-bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfate, insbesondere Alkalimetall-C<sub>8</sub>-bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfate, z. B. Natrium- oder Kalium-Decylsulfat oder -Dodecylsulfat;

(g) langkettige Paraffine, insbesondere C<sub>8</sub>-bis-C<sub>50</sub>-n-Alkane, vor allem C<sub>10</sub>-bis-C<sub>30</sub>-n-Alkane wie n-Decan oder n-Dodecan;

(h) Polyetherole oder Polyetherpolyole, d. h. Ethersauerstoffbrücken aufweisende einwertige (Polyetherole, Polyalkylenglykolmonoether oder -ester) oder mehrwertige Alkohole (Polyetherpolyole), insbesondere alkoxylierte C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkohole, alkoxylierte C<sub>1</sub> bis C<sub>30</sub>-Carbonsäuren aliphatischer oder aromatischer Struktur oder alkoxylierte C<sub>6</sub>-bis C<sub>30</sub>-Phenole, wobei pro Mol Hydroxylgruppe 1 bis 50, vor allem 2 bis 30 mol eines C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxids oder eine Mischung hieraus, welche im alkoxylierten Produkt zu einer statistischen Mischung oder vorzugsweise zu einer blockweisen Gruppierung der verschiedenen Alkylenoxid-Einheiten führt, eingesetzt werden; die Additive (h) sind teilweise strukturgleich mit den bei der erfindungsgemäßen Alkoxylierung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen unter Verwendung der entsprechend additivierten Mischhydroxide I oder II erhaltenen Produkten;

(i) Alkohole oder Phenole, welche zwischen oder nicht zwischen den Schichten des Mischhydroxids I oder II eingebaut sind (sofern dieses Mischhydroxid Schichtstruktur aufweist), insbesondere aliphatische oder cycloaliphatische C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkohole oder C<sub>6</sub>-bis C<sub>30</sub>-Phenole, vor allem n-Alkanole (Fettalkohole) mit 9 bis 18 C-Atomen, z. B. n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol oder n-Octadecanol; die Additive (i) sind teilweise strukturgleich mit den bei der erfindungsgemäßen Alkoxylierung unter Verwendung der entsprechend additivierten Mischhydroxide I oder II als Ausgangsmaterialien eingesetzten Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen wie den Verbindungen III;

(k) aliphatische C<sub>4</sub>- bis C<sub>44</sub>-Dicarbonsäuren oder aliphatische C<sub>2</sub>- bis C<sub>34</sub>-Monocarbonsäuren wie sie in (2) und (3) beschrieben sind.

Es können auch Gemische der genannten Additive

aus einer der Klassen (a) bis (k) oder aus verschiedenen dieser Klassen eingesetzt werden.

Die Halbester (c) können vorteilhaft durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäureanhydride, beispielsweise der Anhydride (d), mit Alkoholen wie C<sub>1</sub>-bis C<sub>18</sub>-Alkanolen erhalten werden. Als Alkohol-Komponente können auch Gemische eingesetzt werden. Als Anhydrid-Komponente eignet sich beispielsweise Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid. Dabei ist es auch möglich, die Alkohol-Komponente im Überschuß einzusetzen, so daß sie gleichzeitig als Lösungsmittel bei der Modifizierung der Mischhydroxide dient. Falls bei der Alkoxylierung ein Alkohol als Wasserstoff-aktive Verbindung dient, wird am besten dieser Alkohol für die Umsetzung mit Anhydriden gewählt, so daß ein aufwendiges Filtrieren und Trocknen entfallen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man beim erfundungsgemäßen Alkoxylierungsverfahren ein Mischhydroxid I oder II, welches als Additive Benzolmono- oder -dicarbonsäuren, bei denen der Benzolkern noch zusätzlich durch ein bis drei C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, Phenyl-C<sub>2</sub>-bis-C<sub>4</sub>-alkansäuren, Cyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-C<sub>2</sub>-bis-C<sub>4</sub>-alkansäuren, Phthalsäure-, Hexahydrophthalsäure-, Maleinsäure- oder Terephthalsäure-C<sub>1</sub>-bis-C<sub>18</sub>-alkylhalbester, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Benzolsulfosäure, p-Toluolsulfosäure, p-Dodecylbenzolsulfosäure, Alkalimetall-Dodecylsulfate, n-Dodecan, n-Alkanole mit 9 bis 18 C-Atomen oder Salze der genannten Säuren.

Ganz besonders bevorzugt werden als Additiv Benzoesäure und ihre Alkalimetallsalze wegen der hervorragenden Eigenschaften als Alkoxyierungskatalysatoren und der Wirtschaftlichkeit dieser Verbindungen, d. h. ihrer leichten und preiswerten Zugänglichkeit.

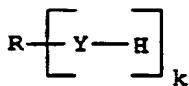
Das molare Verhältnis der Additive (a) bis (k) zu den Mischhydroxiden I oder II beträgt üblicherweise 0,01 : 1 bis 10 : 1, vor allem 0,05 : 1 bis 5 : 1, insbesondere 0,2 : 1 bis 2 : 1.

Die Struktur der Mischhydroxide bleibt nach der Modifizierung mit den Additiven (a) bis (k) im wesentlichen erhalten; insbesondere bleiben die Polykationen im wesentlichen unverändert. Die Abstände der Polykationen voneinander können bei der Modifizierung mehr oder weniger stark verändert werden. In einigen Fällen befinden sich die Additive nach der Modifizierung in neutraler oder anionischer Form zwischen den Polykationen der Mischhydroxide, wobei sie die dort befindlichen Anionen ganz oder teilweise verdrängen können. In bestimmten Fällen kann die Modifizierung der Mischhydroxide auch als eine Art Austausch der ursprünglich vorhandenen Anionen gegen Additiv-Anionen bzw. aus dem Additiv gebildete Anionen angesehen werden. Die Einlagerung der Additive zwischen die Polykationen der Mischhydroxide zeigt sich in der Regel durch eine Aufweitung des Abstands zwischen den Polykationen und kann durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden.

Eine derartige Modifizierung kann zum Zwecke der Hydrophobierung, der Veränderung der Dispergierbarkeit, der Veränderung der katalytischen Eigenschaften und/oder der Veränderung der rheologischen Eigenschaften der Mischhydroxide erfolgen. In anderen Fällen bewirkt die Modifizierung lediglich eine Beschichtung der Mischhydroxide auf deren Oberfläche, wobei der Abstand der Polykationen unverändert bleibt. Eine derartige oberflächliche Beschichtung wird auch als

"coating" bezeichnet und kann z. B. auch zur Hydrophobierung der Mischhydroxide dienen.

Als Verbindung mit aktiven Wasserstoffatomen können alle Verbindungen eingesetzt werden, die ein oder mehrere acide Wasserstoffatome aufweisen, welche mit Alkylenoxiden reagieren können. Insbesondere sind hierbei Alkohole, Phenole, Kohlenhydrate, Carbonsäuren, Carbonsäureamide, Amine und Mercaptane zu nennen, welche unter die allgemeine Formel III



(III)

fallen, in der R einen üblichen Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, der noch Heteroatome enthalten und weitere funktionelle Gruppen tragen kann, Y für O, S, NH oder NR steht und k 1, 2, 3 oder höhere Werte, etwa bis 6, bedeutet.

Je nach Wert von k können die Reste R mono-, di-, tri- oder polyvalent sein. Bevorzugt werden mono- und divalente Reste, die größte Bedeutung kommt monovalenten Resten zu.

Als Reste R sind vor allem zu nennen:

- geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylgruppen und C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenylgruppen, welche durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein und zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, iso-Tridecyl, Myristyl, Cetyl, Stearyl, Eicosyl, 2-Propenyl, Oleyl, Linolyl, Linolenyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 4-Methoxybutyl, 4-(4'-Methoxybutyloxy)butyl, 2-Hydroxyethyl oder 4-Hydroxybutyl;

- C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Acylgruppen, welche zusätzlich Hydroxylgruppen tragen können, z. B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Valeryl, Decanoyl, Lauroyl, Myristoyl, Palmitoyl, Stearoyl oder Lactyl;

- monovalente Kohlenhydrat-Reste von Mono- oder Disacchariden für den Fall Y=O, z. B. von Glucose, Mannose, Fructose, Saccharose, Lactose oder Maltose;

- Arylgruppen mit insgesamt 6 bis 20 C-Atomen, welche zusätzlich durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, Hydroxylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen und Aminogruppen substituiert sein können, z. B. Phenyl, Tollyl, Xylyl, Hydroxyphenyl, Methoxyphenyl, Aminophenyl oder Naphthyl;

- Arylcarbonylgruppen mit insgesamt 7 bis 21 C-Atomen, welche zusätzlich durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, Hydroxylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen und Aminogruppen substituiert sein können, z. B. Benzoyl;

- divalente Reste, die sich beispielsweise für den Fall Y=O von Diolen, Dihydroxyaromaten oder Bisphenolen ableiten, wie 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, Phenyl oder der Rest von Bisphenol A;

- trivalente Reste, die sich beispielsweise für den Fall Y=O von Triolen wie Glycerin ableiten;

- polyvalente Reste, die sich insbesondere von Polyolen (Y=O), z. B. Pentaerythrit, oder von Kohlenhydraten ableiten.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als

wasserstoffaktive Verbindungen III C<sub>1</sub>–C<sub>30</sub>-Alkanole und C<sub>3</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenole, insbesondere C<sub>6</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkanole und -Alkenole (Fettalkohole) eingesetzt.

Als C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxide kommen vor allem 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid und insbesondere Ethylenoxid in Betracht.

Die beschriebenen modifizierten Mischhydroxide werden bei den Alkoxylierungsreaktionen in der Regel in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,15 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen, eingesetzt.

Die Alkoxylierungsreaktionen werden üblicherweise bei 80 bis 230°C, vorzugsweise bei 100 bis 200°C, besonders bevorzugt bei 160 bis 180°C durchgeführt. Die Reaktion wird in der Regel unter Druck durchgeführt, beispielsweise arbeitet man in einem Autoklaven bei 2 bis 10 bar, insbesondere 3 bis 7 bar. Man führt die Umsetzung vorteilhaftweise ohne Lösungsmittel durch; ein inertes Lösungsmittel kann aber zugegeben sein.

Die mit den Additiven (a) bis (k), insbesondere (a) bis (j), modifizierten Mischhydroxide I und II können in besonders vorteilhafter Weise zur Alkoxylierung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden. Sie haben dabei den Vorteil, daß sie eine hohe Selektivität und eine hohe Reaktivität aufweisen und damit sehr kurze Reaktions- und Cycluszeiten bei der Alkoxylierung auftreten. Zudem ist das Nebenproduktpektrum sehr gering, insbesondere erhält man geringe Polyalkylenglykol-Werte.

Die hergestellten Alkoxylierungsprodukte weisen somit eine sehr enge Homologenverteilung auf. Derartige Alkoholalkoxylate, besonders Alkoholethoxylate, haben gegenüber den breiter-verteilten Produkten, meist hergestellt mit NaOH, KOH oder Natrium-methylat, anwendungstechnische Vorteile. So zeigen sie z. B. niedrigere Fließpunkte, geringere Grenzflächenspannungen, bessere Wasserlöslichkeit und – durch die Verringerung des freien Alkohols (der nicht alkoxylierten Ausgangsverbindung) bedingt – einen besseren Geruch.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

###### Herstellung eines mit Benzoesäure modifizierten Hydrotalkits

Die folgende Katalysatorherstellung wurde unter Schutzgas (trockener Stickstoff) durchgeführt: 35 kg handelsübliches Hydrotalkit (Material der Firma Giulini) wurden in einem 160 Liter-Schaufeltröckner bei 200°C 16 Stunden lang behandelt. Anschließend wurde das Produkt auf Raumtemperatur abgekühlt und 3,5 kg Benzoesäure wurden zudosiert. Diese Mischung wurde 4 Stunden lang bei 80°C behandelt (ständiges Mischen). Danach wurde die Mischung auf 200°C erwärmt und weitere 8 Stunden behandelt. Der modifizierte Hydrotalkit wurde anschließend unter Feuchtigkeitsausschluß gehandhabt.

##### Beispiel 2

###### Ethoxylierung von Dodecan 1 mit einem mit Benzoesäure modifizierten Hydrotalkit

1 mol Dodecanol (186 g) wurde mit 0,5 Gew.-% Katalysator aus Beispiel 1 in einem Stahlautoklaven vorge-

legt und bei 120°C 1 Stunde lang unter Vakuum entwassert. Anschließend wurde die Temperatur auf 170°C erhöht und bei dieser Temperatur wurden 5 mol Ethylenoxid (220 g) aufgepreßt. Dabei wurde die Ethylenoxid-Zufuhr so geregelt, daß der Autoklaveninnendruck nicht über 6 bar stieg.

Nach beendeter Ethylenoxid-Zufuhr wurde bei 170°C bis zur Druckkonstanz nachgerührt.

#### Beispiel 3

###### Abtrennung des Alkoxylierungskatalysators

Die Reaktionsmischung aus dem obigen Beispiel 1 wurde auf 60°C abgekühlt und mit 60 g entionisiertem Wasser versetzt. Nach 30 Minuten bei 60°C wurde der Katalysator in einer laborüblichen Druckfilternutsche abfiltriert. Die Filtration erfolgte zügig, ohne daß sich die Druckfilternutsche zusetzte. Das Filtrat war klar und enthielt keinen Katalysator mehr. Der abfiltrierte Katalysator wurde im Trockenschrank bei 150°C/10 mbar 1 Stunde getrocknet und konnte danach nach erneuter Hydrophobierung (s. Beispiel 4) wieder zur Alkoxylierung eingesetzt werden.

#### Beispiel 4

###### Erneute Modifizierung des Katalysators

Der nach Beispiel 3 abgetrennte und getrocknete Katalysator wurde mit 10 Gew.-% Benzoesäure versetzt und in einem Kneter bei 180°C 1 Stunde lang geknetet. Anschließend wurde das Material weitere 2 Stunden bei 150°C im Vakuumtrockenschrank bei 10 mbar und 150°C behandelt. Der so erhaltene Katalysator konnte erneut bei der Ethoxylierung gemäß Beispiel 2 eingesetzt werden.

###### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten mit verbesselter Filterbarkeit durch Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden in Gegenwart eines mit Additiven modifizierten, aus Polyalanionen aufgebauten Mischhydroxids der allgemeinen Formel I oder II



in denen  
 M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,  
 M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,  
 A mindestens ein anorganisches Anion und  
 L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,  
 n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder  
 bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und  
 x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und  
 m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann,  
 als Alkoxylierungskatalysator und anschließende Abfiltration des Alkoxylierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man nach erfolgter Umsetzung die Alkoxylierungsprodukt mit 1 bis 50 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge

der Alkoxylierungsprodukte, versetzt, Agglomeration herbeiführt und den Alkoxylierungskatalysator durch Filtration abtrennt.

2. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten mit verbesserter Filtrierbarkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkoxylierungsprodukte mit reinem Wasser oder mit Lösungen von Alkalimetallsalzen in Wasser versetzt. 5

3. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten mit verbesserter Filtrierbarkeit nach Anspruch 1 oder 2 in Gegenwart eines Mischhydroxids der allgemeinen Formel 1, in der M(II) Magnesium, M(III) Aluminium und A Carbonat bedeutet. 10

4. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten mit verbesserter Filtrierbarkeit nach den Ansprüchen 1 bis 3 in Gegenwart eines Mischhydroxids der allgemeinen Formel I oder II, welches mit 15

- (a) aromatischen oder heteroaromatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen,
- (b) aliphatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,
- (c) Halbestern von Dicarbonsäuren oder deren Salzen,
- (d) Carbonsäureanhydride,
- (e) aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren oder deren Salzen,
- (f) C<sub>4</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten,
- (g) langketigen Paraffinen,
- (h) Polyetherolen oder Polyetherpolyolen,
- (i) Alkoholen oder Phenolen oder
- (k) aliphatischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>44</sub>-Dicarbonsäuren oder aliphatischen C<sub>2</sub>- bis C<sub>34</sub>-Monocarbonsäuren

als Additiven modifiziert ist.

5. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten mit verbesserter Filtrierbarkeit nach den Ansprüchen 1 bis 4 durch Umsetzung von C<sub>1</sub>-bis C<sub>30</sub>-Alkanolen oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenolen als Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen. 40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**